

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-039862

(43)Date of publication of application : 10.02.1992

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

(21)Application number : 02-144549

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.06.1990

(72)Inventor : MIYABAYASHI MITSUTAKA
HAYASHI MANABU**(54) SECONDARY BATTERY ELECTRODE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a high capacity of electrode, excellent charge and discharge property and flexibility by forming grain material, for which polymeric elastomer is attached to the surface of specific carboneous grains, and carrier to carry alkaline metal as active material thereon.

CONSTITUTION: Carrier composed of grain material for polymeric elastomer is attached to the surface of carboneous grains, satisfied by the ratio of hydrogen atoms to carbon atoms being less then 0.15, face-to-face spaces being 3.37 \AA ; or wider by a x-ray wide-angle diffracting method and the size of crystallites in a (c)-axial direction being 180 \AA ; or smaller, and metal to form alloy with active material or alloy grains containing active material is formed to carry alkaline metal as active material thereon. It is thus possible to a flexible electrode for a secondary battery with a high capacity and excellent charge and discharge cycle property.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-39862

⑮ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 平成4年(1992)2月10日

H 01 M 4/62

Z

8222-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 二次電池電極

⑰ 特 願 平2-144549

⑱ 出 願 平2(1990)6月4日

⑲ 発 明 者 宮 林 光 孝 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社新素材研究所内

⑲ 発 明 者 林 学 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 津 国 肇 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

二次電池電極

2. 特許請求の範囲

1. (1) 次の特性

(イ) 水素/炭素の原子比が0.15未満、及び

(ロ) X線広角回折法による(002)面の面間隔(d₀₀₂)が3.37Å以上及びc軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が180Å以下

を満たす炭素質物粒子の表面に、高分子エラストマーが付着した粒状物、及び

(2) 活物質と合金を形成しうる金属又は活物質を含む合金の粒子からなる担持体を形成し、これにアルカリ金属を活物質として担持させたことを特徴とする二次電池電極。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、高容量で充放電特性が優れた二次電

池用電極に関する。さらに詳しくは、渦巻状電極にして円筒形二次電池を構成したり、薄形のシート状電極としてシート形二次電池を構成することのできる可撓性を有するアルカリ金属二次電池電極に関する。

(従来の技術)

リチウム二次電池電極として、ポリアセチレンなどの導電性高分子を用いることが提案されているが、導電性高分子はLi⁺イオンのドーブ量、すなわち電極容量及び安定な充放電特性に欠ける。

また、リチウム金属をリチウム二次電池の負極電極に用いることも試みられているが、この場合には充放電サイクル特性が極めて悪いものになる。

すなわち、電池の放電時には負極体からリチウムがLi⁺イオンとなって電解液中に移動し、充電時にはこのLi⁺イオンが金属リチウムとなって再び負極体に電析するが、この充放電サイクルを反復させると、それに伴って電析する金属リチウム

はデンドライト状となる。このデンドライト状の金属リチウムは極めて活性な物質であるため、電解液を分解せしめ、その結果、電池の充放電サイクル特性が劣化するという不都合が生ずる。さらにこれが成長していくと、最後には、このデンドライト状の金属リチウム電析物がセパレーターを貫通して正極体に達し、短絡現象を起すという問題を生ずる。別言すれば、充放電サイクル寿命が短いという問題が生ずるのである。

このような問題を回避するために、負極電極として有機化合物を焼成した炭素質物を担持体とし、これにアルカリ金属、特にリチウムを活物質として担持せしめて構成することが試みられている。このような負極電極を用いることにより、充放電サイクル特性は飛躍的に改良されるが、しかし一方で、この炭素質物を担持体とした負極電極成形体は可撓性に乏しく、シート状ないし渦巻状の電極としては満足できるものが得られなかった。

(発明が解決しようとする課題)

間隔(d_{002})が3.37Å以上及びc軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が180Å以下を満たす炭素質物粒子の表面に、高分子エラストマーが付着した粒状物、及び

(2) 活物質と合金を形成しうる金属又は活物質を含む合金の粒子からなる担持体を形成し、これにアルカリ金属を活物質として担持させたことを特徴とする。

本発明の二次電池電極は、上記の構成をとる負極電極に特徴があり、他の要素は従来の二次電池電極と同じように構成することができる。

本発明にかかる負極電極において、活物質はアルカリ金属、好ましくはリチウムである。この活物質は、電池の充放電に伴って、例えばリチウムの場合、 Li^+ イオンと金属リチウムを反覆する。

本発明において、電極体を構成する活物質の担持体に用いる炭素質物は

(イ) 水素/炭素の原子比(H/C)が0.15未満、かつ、

本発明は、かかる技術的背景の下に、電極容量が大きく、充放電サイクル特性が優れ、かつ可撓性を有する二次電池用負極電極を提供することを目的とするものである。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記の問題を解決すべく、負極電極に関して鋭意研究を重ねた結果、炭素質物の表面に、高分子エラストマーを付着させてなる粒子と、前述の活物質と合金を形成することが可能な金属ないし該活物質を含む合金の粒子との混合物からなる担持体に、活物質を担持させてなる電極の構成とすると、上述の目的の達成のために極めて有効であることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の二次電池電極は、

(1) 次の特性

(イ) 水素/炭素の原子比が0.15未満、及び

(ロ) X線広角回折法による(002)面の面

(ロ) X線広角回折法により(002)面の面間隔(d_{002})が3.37Å以上及びc軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が180Å以下

の特性を有する。この炭素質物には、他の原子、例えば窒素、酸素、ハロゲン等の原子が好ましくは7モル%以下、さらに好ましくは4モル%以下、特に好ましくは2モル%以下の割合で存在していても良い。

H/C は好ましくは0.10未満、さらに好ましくは0.07未満、特に好ましくは0.05未満である。

(002)面の面間隔(d_{002})は好ましくは3.38Å以上、より好ましくは3.39~3.75Å、さらに好ましくは3.41~3.70Å、特に好ましくは3.45~3.70Åである。

c軸方向の結晶子の大きさ L_c は好ましくは150Å以下、より好ましくは5~150Å、さらに好ましくは10~80Å、特に好ましくは12~70Åである。

これらのパラメータ、すなわち H/C 、 d_{110} および L_c のいずれかが上記範囲から逸脱している場合は、電極体における充放電時の過電圧が大きくなり、その結果、電極体からガスが発生して電池の安全性が著しく損なわれるばかりでなく、充放電サイクル特性も低下する。

さらに、本発明にかかる電極体の担持体に用いる炭素質物は、次に述べる特性を有することが好ましい。

すなわち、波長 5.145 \AA のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、下記式：

$$G = \frac{1.580 \pm 100 \text{ cm}^{-1} \text{ の波数域におけるスペクトル強度の積分値}}{1.360 \pm 100 \text{ cm}^{-1} \text{ の波数域におけるスペクトル強度の積分値}}$$

で定義される G 値が 2.5 未満であることが好ましく、さらに好ましくは 2.0 未満であり、特に好ましくは 0.2 以上 1.2 未満である。

ここで、 G 値とは、上述の炭素質物に対し波長 5.145 \AA のアルゴンイオンレーザー光を用い

てラマンスペクトル分析を行なった際にチャートに記録されているスペクトル強度曲線において、波数 $1.580 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内のスペクトル強度の積分値（面積強度）を波数 $1.360 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内の面積強度で除した値を指し、その炭素質物の黒鉛化度の尺度に相当するものである。

すなわち、この炭素質物は結晶質部分と非結晶質部分を有していて、 G 値はこの炭素質組織における結晶質部分の割合を示すパラメータであるといえる。

さらに、本発明にかかる電極体の担持体に用いる炭素質物にあっては次の条件を満足していることが望ましい。すなわち、 X 線広角回折分析における (110) 面の面間隔 d_{110} の 2 倍の距離 a 、 $(2d_{110})$ が $2.38 \text{ \AA} \sim 2.47 \text{ \AA}$ 、さらに好ましくは $2.39 \text{ \AA} \sim 2.46 \text{ \AA}$ ； a 軸方向の結晶子の大きさ L_a が好ましくは 10 \AA 以上、さらに好ましくは $15 \text{ \AA} \sim 150 \text{ \AA}$ 、特に好ましくは $19 \text{ \AA} \sim 70 \text{ \AA}$ である。

さらに、この炭素質物は、好ましくは体積平均粒径が 200 \AA 以下、さらに好ましくは 0.5 \AA 以上 150 \AA 以下、とくに好ましくは 2 \AA 以上 100 \AA 以下、最も好ましくは 5 \AA 以上 60 \AA 以下の粒子である。

さらに、この炭素質物は内部に細孔を有し、その全細孔容積が $1.5 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは全細孔容積が $2.0 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 以上、さらに好ましくは $3.0 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 以上 $8 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 以下、とくに好ましくは $4.0 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 以上 $3 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ 以下である。

全細孔容積及び後述の平均細孔半径は、定容法を用いて、幾つかの平衡圧力下で試料への吸着ガス量（ないしは脱離ガス量）を測定しながら試料に吸着しているガス量を測定することにより求める。

全細孔容積は、細孔が液体窒素により充填されていると仮定して、相対圧力 $P/P_0 = 0.995$ で吸着したガスの全量から求める。

P : 吸着ガスの蒸気圧 (mmHg)

P_0 : 冷却温度での吸着ガスの飽和蒸気圧 (mmHg)

さらに吸着した窒素ガス量 (V_{ads}) より下記 (1) 式を用いて細孔中に充填されている液体窒素量 (V_{liq}) に換算することで、全細孔容積を求める。

$$V_{liq} = \frac{P \cdot V_{ads} \cdot V_m}{RT} \quad (1)$$

ここで、 P と T はそれぞれ大気圧力 (kg/cm^2) と温度 ($^\circ\text{K}$) であり、 V_m は吸着したガスの分子容積（窒素では $34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$) である。

また、本発明にかかる電極体の担持体に用いる炭素質物は、内部に細孔を有し、その平均細孔半径 (r_p) は $8 \sim 100 \text{ \AA}$ であることが好ましい。より好ましくは $10 \sim 80 \text{ \AA}$ 、さらに好ましくは $12 \sim 60 \text{ \AA}$ 、とくに好ましくは $14 \sim 40 \text{ \AA}$ である。

平均細孔半径 (r_p) は、上述の (1) 式より

求めた V_{110} と、BET 比表面積 S から、下記 (2) 式を用いて計算することで求める。

$$\gamma_p = \frac{2 V_{110}}{S} \quad (2)$$

ここで細孔は円筒状であると仮定する。

上述の炭素質物は、有機化合物を通常不活性ガス流下に、300～3,000℃の温度で加熱・分解し、炭素化させて得ることができる。

出発源となる有機化合物としては、例えばセルロース；フェノール樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリ(α-ハロゲン化アクリロニトリル)などのアクリル系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリアミド樹脂；ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン)などの共役系樹脂のような任意の有機高分子化合物；ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような3員環以上の単環炭化水素化合物

が互いに2個以上縮合してなる縮合環式炭化水素化合物；または上記化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；上記各化合物の混合物を主成分とする各種のビッチ；インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フトラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンのような3員環以上の複素単環化合物が互いに少なくとも2個以上結合するか、または1個以上の3員環以上の単環炭化水素化合物と結合してなる縮合複素環化合物；上記各化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；さらにベンゼンもしくはそのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体、例えば1,2,4,5-テトラカルボン酸、その二無水物またはそのジイミドなどの誘導体を挙げることができる。

また、出発源としてカーボンブラック、コークス等の炭素質物を用い、これをさらに加熱して炭素化を適当に進めて、本発明にかかる電極体の担

持体を構成する炭素質物としてもよい。

本発明の電極体を構成する担持体は、前述の炭素質物の粒子の表面に、高分子エラストマー（本発明においては、合成ゴム、熱可塑性エラストマー又は軟質樹脂をいう）が付着している粒状物、及び活物質と合金を形成しうる金属または活物質の合金の粒子から形成される。

炭素質物の粒子の表面に付着する合成ゴムとしては、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、ブチルゴムなどが挙げられる。

SBRとしては、乳化重合により製造されるものと、溶液重合により製造されるものがあり、いずれも本発明に用いることができる。

乳化重合によるSBRは、水を分散媒とし、スチレンとブタジエンを乳化してランダム共重合させる。重合開始剤には、過硫酸カリウムやレドックス開始剤が用いられ、ラジカル重合の形で進むと考えられる。レドックス系の開始剤における酸

化剤としては有機過酸化物などが、還元剤としては2価の鉄、テトラエチレンペンタミンなどが用いられる。このSBR中のスチレン単位の含量は1～70モル%、好ましくは1.8～50モル%、さらに好ましくは、10～30モル%、とくに好ましくは12～20モル%である。またブタジエン単位の結合には1,2結合、1,4結合(シス)、1,4結合(トランス)があるが、通常、1,2結合が8～25モル%、1,4結合(トランス)が50～85モル%、1,4結合(シス)が8～25モル%である。より好ましくは、1,2結合が12～18モル%、1,4結合(トランス)が60～75モル%、1,4結合(シス)が10～20モル%である。

また、乳化重合によるSBRは、数平均分子量が、好ましくは10,000～500,000、より好ましくは20,000～400,000、さらに好ましくは30,000～300,000である。

溶液重合によるSBRは、有機リチウム触媒を

用い、炭化水素溶液などの有機溶媒中で製造される。ときには塊状重合法を用いることもできる。この SBR 中のスチレン単位の含量は 1~70 モル%、好ましくは 1.8~50 モル%、さらに好ましくは 10~45 モル%、とくに好ましくは 15~40 モル%である。またブタジエン単位の結合は、好ましくは 1, 2 結合が 8~50 モル%、1, 4 結合 (トランス) が 30~80 モル%、1, 4 結合 (シス) が 8~50 モル%である。より好ましくは 1, 2 結合が 10~40 モル%、1, 4 結合 (トランス) が 40~70 モル%、1, 4 結合 (シス) が 10~40 モル%である。

イソブレンゴムは、チーグラ-触媒やアルキルリチウムを触媒としてイソブレンの溶液重合により製造される。

イソブレン単位の結合は、シス 1, 4 結合が 90 モル%以上が好ましく、91 モル%以上がさらに好ましく、通常 91~99 モル%である。

また、低シス-ブタジエンゴムは、リチウム系触媒により、溶液重合で製造される。ブタジエン単位の結合は、好ましくは 1, 4 結合 (シス) が 20~50 モル%、1, 4 結合 (トランス) が 40~70 モル%、1, 2 結合 (トランス) が 5~20 モル%であり、さらに好ましくは 1, 4 結合 (シス) が 30~40 モル%、1, 4 結合 (トランス) 50~60 モル%、1, 2 結合 (トランス) が 8~11 モル%である。

低シス-ブタジエンゴムの数平均分子量は 30,000~200,000 が好ましく、40,000~100,000 がさらに好ましく、50,000~70,000 がとくに好ましい。

エチレン-プロピレンゴム (EPR) は、エチレンとプロピレンをチーグラ-系の触媒を用いて、溶液重合で製造されるエチレンとプロピレンのランダム共重合体であり、これに少量の (好ましくは 10 モル%以下の) ジエン成分を (エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン等) を

イソブレンゴムの数平均分子量は、好ましくは 50,000~5,000,000、さらに好ましくは 70,000~3,000,000、とくに好ましくは 80,000~2,500,000 である。

ブタジエンゴムは、ブタジエン単位の結合の分布によって高シス-ブタジエンゴムと低シス-ブタジエンゴムとがある。

高シス-ブタジエンゴムは、Ti 系、Co 系、Ni 系などのチーグラ-触媒を用いて、ブタジエンの溶液重合により製造される。ブタジエン単位の結合は、1, 4 結合 (シス) が 80 モル%以上、好ましくは 90 モル%以上、さらに好ましくは 92 モル%以上であり、通常 92~98 モル%のものが用いられる。

高シス-ブタジエンゴムの数平均分子量は、好ましくは 30,000~1,000,000 であり、さらに好ましくは 40,000~800,000 であり、とくに好ましくは 50,000~500,000 である。

含むこともできる。

EPR 中のエチレン含量は好ましくは 20~80 モル%、さらに好ましくは 30~75 モル%、とくに好ましくは 40~70 モル%である。

ブチルゴムは、イソブチレンと少量のイソブレンをカチオン重合触媒を用いてランダム共重合させて得られる。

この共重合体中のイソブチレン単位の含量は 95 モル%以上が好ましい。また共重合体中のイソブレンの含量は 0.3~3 モル%が好ましく、0.6~2.5 モル%がさらに好ましい。

ブチルゴムの数平均分子量は 200,000~700,000 が好ましく、300,000~600,000 がさらに好ましく、350,000~500,000 がとくに好ましい。

また、前述の炭素質物の表面に付着する熱可塑性エラストマーとしては、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS)、スチ

レン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SB)、スチレン-イソブレンブロック共重合体(SI)及び、これらの水素添加によって得られるスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)、スチレン-エチレン-プロピレンブロック共重合体(SEP)などのスチレン系熱可塑性エラストマー；及びシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンが挙げられる。

スチレン系熱可塑性エラストマーは、ポリスチレン部分を樹脂成分とし、ポリブタジエン部分、ポリイソブレン部分、エチレン-ブチレン部分、エチレン-プロピレン部分をゴム成分とした熱可塑性エラストマーである。

上述のスチレン系熱可塑性エラストマー中のスチレン単位の含量は、好ましくは7重量%以上60重量%以下、さらに好ましくは10重量%以上50重量%以下である。

得られる。好ましくは酢酸ビニル単位が7重量%以上40重量%以下、より好ましくは10重量%以上35重量%以下である。

エチレン-炭素数3~12の α -オレフィンの共重合体は、エチレンと炭素数3~12の α -オレフィンをチーグラ型触媒で共重合させて得られるもので、炭素数3~12の α -オレフィンとしては、好ましくはプロピレン、ブテン、ヘキセンが用いられ、共重合体中の炭素数3~12の α -オレフィン単位の含量は好ましくは5重量%以上40重量%以下、より好ましくは7重量%以上30重量%以下である。

プロピレン-エチレンないし炭素数4~12の α -オレフィンの共重合体も、プロピレンとエチレンないし炭素4~12の α -オレフィンをチーグラ型触媒で共重合させて得られるもので、炭素数4~12の α -オレフィンとしてはブテン、ヘキセンなどが好ましい。共重合体中のエチレン単位ないし炭素数4~12の α -オレフィン単位の含量は、好ましくは5重量%以上40重量%

また、上述のスチレン系熱可塑性エラストマーの数平均分子量は、好ましくは2,000以上500,000以下、さらに好ましくは5,000以上300,000以下、とくに好ましくは7,000以上200,000以下である。

またシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンは、ブタジエンから例えばコバルト系チーグラ型触媒により溶液重合で合成される。1, 2-結合が好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上で、結晶化度が好ましくは10~40%である。

また、前述の炭素質物の表面に付着する軟質樹脂としては、エチレン-酢酸ビニルランダム共重合体、エチレン-炭素数3~12の α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン-炭素数2ないし4~12の α -オレフィンランダム共重合体が挙げられる。

エチレン-酢酸ビニル共重合体は、エチレンと酢酸ビニルを高温、高圧でラジカル共重合させて

以下、より好ましくは7重量%以上30重量%以下である。

上述の高分子エラストマーは、通常、架橋処理を施さずに有機溶媒に溶解させ、この高分子エラストマーの溶液を、前述の炭素質物の粒子の表面に付着させ、ついで溶媒を蒸発させて、炭素質物の粒子の表面に高分子エラストマーを付着させる。

前述の炭素質物の粒子の表面に、上述の高分子エラストマーが付着した形態としては次のようなものがある。

①炭素質物の粒子の表面を、高分子エラストマーが薄い膜状に全面にコーティングした形態(炭素質物の粒子の平均径の1/3以下の薄さが好ましく、1/5以下がより好ましく、1/10以下の薄さがさらに好ましい)。

②炭素質物の粒子の表面を、高分子エラストマーが①と同じように薄膜状にコーティングした形態(炭素質物粒子の全表面ではなく、好ましくは4/5以下の表面積にわたって、さらに好まし

くは炭素質物の粒子の全表面の3/5以下の面積にわたり高分子エラストマーが被覆した形態)、

③炭素質物の粒子の表面の一部に、炭素質物の粒子の平均粒径の好ましくは1/2以下、さらに好ましくは1/3以下、とくに好ましくは1/5以下の径の粒子状に高分子エラストマーが付着した形態、

④炭素質物の粒子の表面の一部に、炭素質物の粒子の平均粒径の好ましくは1/3以下、さらに好ましくは1/5以下、とくに好ましくは1/8以下の径の繊維状の高分子エラストマーが付着した形態、

いづれにしても、前述の炭素質物の粒子の表面の全表面を高分子エラストマーでコーティングされた形態よりは、好ましくは炭素質物の粒子の表面の4/5以下、さらに好ましくは3/5以下、とくに好ましくは1/50以上1/2以下、最も好ましくは1/20以上2/5以下にわたって高分子エラストマーでコーティングされた形態が、電極性能を高くするという観点から適当で

ある。

前述の炭素質物の粒子の表面に、高分子エラストマーをコーティングする方法としては、たとえば以下の方法を用いることができる。

前述の高分子エラストマーをトルエン、ベンゼン等の有機溶媒に、加温下ないし常温下で溶解させ、この溶液に前述の炭素質物の粒子を混ぜて混合し、その後溶媒を蒸発させて炭素質物の粒子の表面に高分子エラストマーを付着させることができる。

あるいは、前述の高分子エラストマーの溶液をノズルから吹き出すとともに、前述の炭素質物の粒子を同一空間に分散、供給して、炭素質物の粒子の表面にポリマー成分の溶解した溶液を付着させ、熱風気流にて溶媒を蒸発させて、炭素質物の粒子の表面にゴム成分等を付着させることもできる。

また、前述の高分子エラストマーの溶解した溶液がノズル管壁を流れているところに、前述の炭素質物の粒子を分散、接触させた後、熱風下に溶

媒を乾燥させて、炭素質物の粒子の表面に高分子エラストマーを付着させることもできる。

前述の炭素質物の粒子の表面に付着する高分子エラストマーの量は、炭素質物の粒子100重量部に対し好ましくは30重量部以下、より好ましくは20重量部以下、さらに好ましくは0.1重量部以上15重量部以下、とくに好ましくは0.5重量部以上10重量部以下、最も好ましくは1重量部以上7重量部以下である。

活物質としては、アルカリ金属、好ましくはリチウムを用いる。リチウムの合金を用いるか、リチウムをそれと合金を形成することが可能な金属と併用するのがさらに好ましい。

合金はリチウム合金に例をとれば、その組成(モル組成)を Li_xM (ここで x は金属 M に対するモル比である)で表される。 M として用いられる他の金属としては、例えばアルミニウム(Al)、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)、ビスマス(Bi)、インジウム(In)、マグネシウム(Mg)、ガリウム

(Ga)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、ケイ素(Si)、ホウ素(B)、金(Au)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、アンチモン(Sb)等が挙げられ、好ましくは Al 、 Pb 、 In 、 Bi および Cd であり、さらに好ましくは Al 、 Pb 、 In であり、とくに好ましくは Al である。

合金中には上述の金属以外にさらに他の元素を50モル%以下の範囲で含有していてもよい。

Li_xM において、 x は $0 < x \leq 9$ を満たすことが好ましく、より好ましくは $0.1 \leq x \leq 5$ であり、さらに好ましくは $0.5 \leq x \leq 3$ であり、特に好ましくは $0.7 \leq x \leq 2$ である。

活物質の合金(Li_xM)として、1種または2種以上の合金を用いることができる。

活物質と合金可能な金属としては、上記の金属 M の1種または2種以上を用いることができる。

担持体中に占める活物質と合金を形成する

ことが可能な金属(M)ないし活物質の合金(Li x M)の割合は、60重量%以下が好ましく、より好ましくは50重量%以上50重量%以下、さらに好ましくは70重量%以上40重量%以下、とくに好ましくは10重量%以上30重量%以下である。

このような金属の粒子は、体積平均粒径が150 μ m以下が好ましく、さらに好ましくは0.5 μ m以上100 μ m以下、とくに好ましくは1 μ m以上60 μ m以下である。

上述の炭素質物の粒子の表面に高分子エラストマーが付着してなる粒子と、活物質と合金を形成することが可能な金属ないし活物質の合金の粒子との混合物は、機械的な混合等で調製することができる。

本発明の二次電池電極は、以下のようにして成形することができる。

たとえば、前述の炭素質物の粒子の表面に弾性体等が付着した粒状物と、活物質と合金可能な金属(M)ないし該活物質を含む合金

(Li x M)の粒子との混合物を、圧縮成形してシート状、フィルム状等の任意の形状の電極に成形する。

圧縮成形温度は、好ましくは常温から150℃の温度である。圧縮成形圧力は、好ましくは1kg/cm²から200.000kg/cm²、より好ましくは5kg/cm²から100.000kg/cm²である。圧縮成形時間は、好ましくは0.1秒から30分、より好ましくは0.3秒から10分間、さらに好ましくは0.5秒から5分間である。

本発明の二次電池電極は、さらにニッケルなどの金属製網ないし薄膜(箔)を芯材として、これに前述の炭素質物の粒子の表面に高分子エラストマーが付着した粒状と、活物質と合金可能な金属(M)ないし合金(Li x M)の粒子との混合物を圧着する形で圧縮成形することで、柔軟性と強度のバランスを良好に保つことができる。

すなわち、炭素質物の粒子と、高分子エラストマーの溶解した溶液との粘ちような混合スラリー

に、活物質と合金可能な金属(M)ないし合金(Li x M)の粒子を混合し、これを、金属製網ないし箔に塗布して、溶媒を乾燥した後、圧縮成形することによって、薄いシート形の電極を形成することができる。

担持体に活物質を担持させる方法としては、化学的方法、電気化学的方法、物理的方法などがあり、例えば、所定濃度のアルカリ金属カチオン、好ましくはLiイオンを含む電解液中に担持体を浸漬し、かつ対極にリチウムを用いてこの担持体を陽極にして電解液浸する方法、担持体の成形体を得る過程でアルカリ金属の粉末、好ましくはリチウムまたはリチウム合金の粉末を混合する方法等を用いることができる。

あるいは、アルカリ金属、好ましくはリチウムのシートを担持体の成形体に貼り合わせて電極とし、これを電池に組み込んでから充電させて、アルカリ金属、好ましくはリチウムを担持させることができる。

このようにしてあらかじめ負極担持体に担持さ

せたアルカリ金属、好ましくはリチウムの量は、担持体1重量部あたり、好ましくは0.030重量部以上0.250重量部以下、より好ましくは0.060重量部以上0.20重量部以下、さらに好ましくは0.070重量部以上0.15重量部以下、とくに好ましくは0.075重量部以上0.12重量部以下、最も好ましくは0.080重量部以上0.100重量部以下である。

本発明の二次電池電極は、通常負極として用いられ、セパレーターを介して正極と対峙される。

本発明の二次電池電極は、柔軟性と曲げ強度に優れているため、シート形、角形、円筒形の各種電池の電極として応用することができる。

たとえば第1図のように正極体(1)と本発明の負極体(2)をセパレーター(3)を介して対峙させた形で渦巻状にまるめ、これを円筒形の缶に収納させて、円筒形二次電池とすることができる。

正極体は、とくに限定されないが、例えば、

Liイオン等のアルカリ金属カチオンを充放電反応に伴って放出もしくは獲得する金属カルコゲン化合物からなることが好ましい。そのような金属カルコゲン化合物としてはバナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、チタンの硫化物およびこれらの複合酸化物、複合硫化物等が挙げられる。好ましくは、 Cr_2O_3 、 VO_2 、 VO_3 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 TiS_2 、 VS_2 、 MoS_2 、 MoS_3 、 VS_3 、 $CrO_2 \cdot V_2O_5$ 、 S_2 、 $CrO_2 \cdot V_2O_5 \cdot S_2$ 等である。また、 $LiCoO_2$ 、 WO_3 等の酸化物、 CuS 、 $FeO \cdot V_2O_5 \cdot S_2$ 、 $Na_2Cr_2S_7$ 等の硫化物、 $NiPS_2$ 、 $FePS_2$ 等のリン、イオウ化合物、 VSe_2 、 $NbSe_2$ 等のセレン化合物などを用いることもできる。

また、ポリアニリン、ポリピロールなどの導電性ポリマーを用いることができる。

とで、充放電の電極反応が進行する。

あるいは、正極にポリアニリンなどの導電性ポリマーを用いた場合には、充電時に活物質イオンの対イオンが正極体に担持され、放電時に活物質イオンの対イオンが正極体から放出されることで電極反応が進行する。

このような、正極体、負極体の電極反応の組み合わせで電池としての充放電に伴う電池反応が進行する。

(発明の効果)

本発明の二次電池電極は、前述の炭素質物の粒子の表面に、高分子エラストマーが付着した粒状物、及び活物質と合金を形成する金属または活物質の合金の粒子とからなる担持体に、アルカリ金属、好ましくはリチウムを担持させたことにより、可撓性のあるシート状電極の形に賦形でき、さらにこれを渦巻状にして円筒形二次電池へ適用することができる。また薄形のシート状電池、また角型の電池の電極として適用することができる。そこで、高容量・高出力で、かつ充放電サイ

電解液を保持するセパレーターは、保液性に優れた材料、例えば、ポリオレフィン系樹脂の不織布よりなる。そして、このセパレーターには、プロピレンカーボネート、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン等の非プロトン性有機溶媒に、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 等の電解質を溶解させた所定濃度の非水電解液が含まれている。

また、Liイオン等のアルカリ金属カチオンの導電体である固体電解質を正極体と負極体との間に介在させることもできる。

(作用)

このようにして構成された二次電池では、負極電極においては充電時に担持体に活物質イオンが担持され、放電時には担持体中の活物質イオンが放出されることによって充放電の電極反応が進行する。

一方、正極においては、金属カルコゲン化合物を用いた場合、充電時に正極体に活物質イオンが放出され、放電時に活物質イオンが担持されるこ

クル特性が優れた二次電池を可能とする電極を提供するものである。

(実施例)

以下、本発明を実施例及び比較例によって説明する。なお、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

本発明において、元素分析およびX線広角回折の各測定は下記方法により実施した。

「元素分析」

サンプルを120℃で約15時間減圧乾燥し、その後ドライボックス内のホットプレート上で100℃において1時間乾燥した。ついで、アルゴン雰囲気中でアルミニウムカップにサンプリングし、燃焼により発生する CO_2 ガスの重量から炭素含有量を、また、発生する H_2O の重量から水素含有量を求める。なお、後述する本発明の実施例では、パーキンエルマー240C型元素分析計を使用して測定した。

「X線広角回折」

(1) (002)面の面間隔(d_{002})および

(110) 面の面間隔 (d_{110})

炭素質材料が粉末の場合はそのまま、微小片状の場合にはメノウ乳鉢で粉末化し、試料に対して約15重量%のX線標準用高純度シリコン粉末を内部標準物質として加え混合し、試料セルにつめ、グラファイトモノクロメーターで単色化したCuK α 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法によって広角X線回折曲線を測定する。曲線の補正には、いわゆるローレンツ、偏向因子、吸収因子、原子散乱因子等に関する補正は行なわず、次の簡便法を用いる。即ち(002)、および(110)回折に相当する曲線のベースラインを引き、ベースラインからの実質強度をプロットし直して(002)面及び(110)面の補正曲線を得る。この曲線のピーク高さの3分の2の高さに引いた角度軸に平行な線が回折曲線と交わる線分の中点を求め、中点の角度を内部標準で補正し、これを回折角の2倍とし、CuK α 線の波長 λ とから次式のブラッグ式によって d_{002} および d_{110} を求める。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} [\text{\AA}] ; d_{110} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta'} [\text{\AA}]$$

$$\lambda : 1.5418 \text{\AA}$$

$\theta, \theta' : d_{002}, d_{110}$ に相当する回折角

(2) c軸およびa軸方向の結晶子の大きさ:

$$L_c : L_a$$

前項で得た補正回折曲線において、ピーク高さの半分の位置におけるいわゆる半値幅 β を用いてc軸およびa軸方向の結晶子の大きさを次式より求める。

$$L_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} [\text{\AA}] ;$$

$$L_a = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta'} [\text{\AA}]$$

形状因子Kについては種々議論もあるが、K=0.90を用いた。 λ, θ および θ' については前項と同じ意味である。

実施例1

(1) 炭素質物の合成

結晶セルロースの顆粒物(平均半径1mm程度)

を電気加熱炉にセットし、窒素ガス流下250℃/時間の昇温速度で1,000℃まで昇温し、さらに1,000℃に1時間保持した。

その後、放冷し、得られた炭素質物の粒子を別の電気炉にセットし、窒素ガス流下、1,000℃/時間の昇温速度で1,800℃まで昇温し、更に1,800℃に1時間保持した。

かくして得られた炭素質物を500mlのメノウ製容器に入れ、直径30mmのメノウ製ボール2個、直径25mmのメノウ製ボール6個及び直径20mmのメノウ製ボール16個を入れて3分間粉砕した。

得られた炭素質物は、元素分析、X線広角回折等の分析及び粒度分布、比表面積等の測定の結果、以下の特性を有していた。

水素/炭素(原子比)=0.04

$d_{002} = 3.59 \text{\AA}, L_c = 14 \text{\AA}$

$a \cdot (2 d_{110}) = 2.41, L_a = 25 \text{\AA}$

体積平均粒径=35.8 μ m

比表面積(BET)=8.2 m²/g

(2) 炭素質物の粒子の表面への高分子エラストマーの付着

上述の炭素質物の粒子表面に、第2図に示す日清エンジニアリング(株)製ディスバコートを用いて、SBRを付着させた。すなわち、炭素質物の粒子をスクリーフィーダー(11)よりコーティングノズル(12)内に供給、分散させた。SBR(日本合成ゴム(株)製、JSR SLS56、スチレン含量24%、1,2-ブタジエン結合量39%)3重量部を溶解槽(13)にとり、トルエン97重量部を加えて完全に溶解させた。これを液送ポンプ(14)によって11に送り、コンプレッサー(15)によって送り出された空気とともに炭素質物の表面に接触させた。この混合物を11より乾燥チャンバー(16)内に噴霧した。これによって、SBRの溶解したトルエン溶液が炭素質物の表面に付着した。

ヒーター(17)で加熱された熱風気流を16に送り込むことによって、トルエンを除去し、炭素質物の粒子の表面に5重量%のSBRが付着し

た粒状物をサイクロン(18)の底部に得た。一部のゴム付着粒状物は気流によって18より運び去られるが、フィルター(19)によって捕集され、トルエンを含む熱風はブロワー(20)を介して系外に除去された。

(3) 高分子エラストマーの付着した炭素質物の粒子と、アルミニウム粒子との混合

上述のSBRを付着させた炭素質物の粒子70重量%と、体積平均粒径30 μ mのアルミニウム粒子30重量%とを機械的に混合した。

(4) シート電極の成形

100メッシュのニッケル製金網を芯材として、前述の炭素質物の粒子の表面にSBRを付着させた粒子と、アルミニウム粒子との混合物を、110℃の温度、100kg/cm²の圧力で圧縮成形し、約0.4mmのシート状電極を成形した。

このシート状電極は柔軟性を有し、折り曲げ強度のある電極であった。

(5) 上記担持体へのリチウムの担持

の円筒缶に収納した。

セパレーターに、LiC₂O₄の1モル/l-プロピレンカーボネート溶液を含浸させ、電池セルをシールして、第1図のような電池セルを組み立てた。

(8) 電池の特性

このようにして製作した電池について、20mAの定電流で、電池電圧が1.0Vになるまで放電した。その後、20mAの定電流で、電池電圧が3.3Vになるまで充電し、その後、上限が3.3V、下限1.8Vの電位規制で20mAの定電流で予備的な充放電を5サイクル実施した。

その後、25mAの定電流で3.3V~1.8Vの間で充放電を繰り返し、サイクル評価を行なった。7サイクル目と60サイクル目の性能を第1表に示す。

比較例1

実施例1の負極電極の代わりにリチウム金属シートを用いた以外は、すべて実施例1と同様に

上述の担持体を一方の電極に、対極にリチウム金属を用いて、1モル/lのLiC₂O₄のプロピレンカーボネート溶液中で電解処理して、活物質であるリチウムを担持させて、負極体を製作した。電解処理条件は、浴温20℃、電流密度0.7mA/cm²で、負極体に800mAh相当のリチウムが担持された。

(6) 正極体の製造

470℃で焼成したMnO₂粉末10gと、粉末状のポリテトラフルオロエチレン1gとを混練し、得られた混練物をロール成形して厚み0.4mmのシートとした。

(7) 電池の組立

上述の炭素質物の表面に、SBRを付着させてなる粒子とアルミニウム粒子との混合物よりなる担持体にリチウムを担持させたシート状電極を負極に、ポリプロピレン製の不織布をセパレーターとして介在させ、正極として上述のMnO₂からなるシート状電極を積層させ、これを渦巻き状に第1図のようにまるめた形にして、ステンレス製

して電池を構成した。

電池の特性を第1表に示す。

60サイクル目のクーロン効率が、比較例1において著しく低下したのに対して、実施例1では7サイクル目に比べてほとんど変化しなかった。

第 1 表

	60 サイクル			7 サイクル			
	充 電 量 (mAh)	放 電 量 (mAh)	クーロン効率 (%)	充 電 量 (mAh)	放 電 量 (mAh)	クーロン効率 (%)	
実施例 1	550	531	96.7	560	544	97.1	
比較例 1	470	193	41.1	560	513	91.6	

4. 図面の簡単な説明

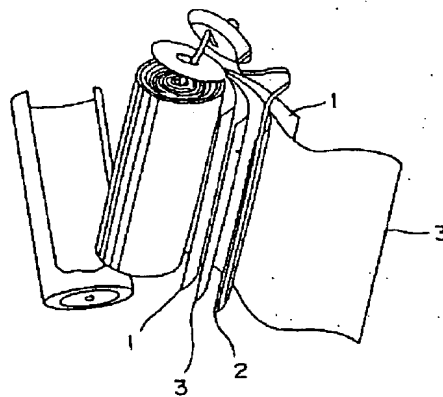
第 1 図は実施例 1 の電池の構成を示す説明図である。

- 1 …… 正極体
- 2 …… 負極体
- 3 …… セパレーター（電解液を含む）

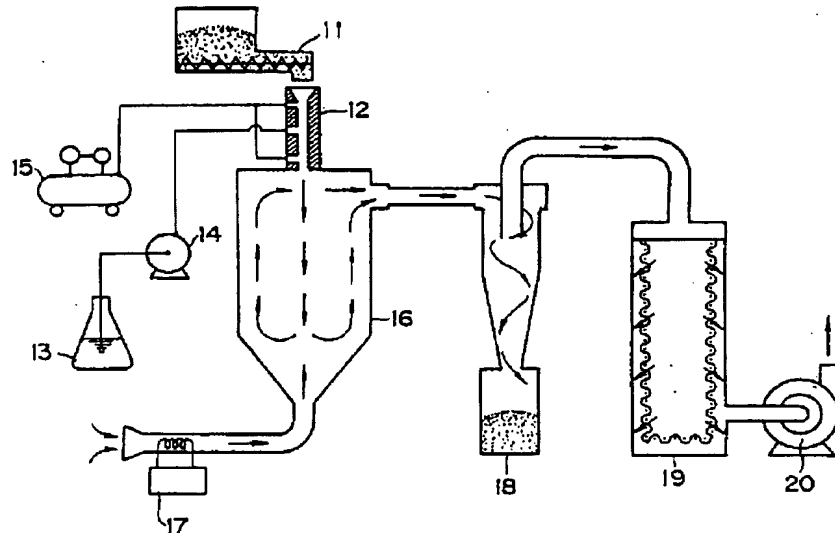
第 2 図は炭素質物の粒子の表面に高分子エラストマーを付着せしめる装置の説明図である。

- 11 …… スクリューフィーダー
- 12 …… コーティングノズル
- 13 …… 溶解槽
- 14 …… 送液ポンプ
- 15 …… コンプレッサー
- 16 …… 乾燥チャンバー
- 17 …… ヒーター
- 18 …… サイクロン
- 19 …… フィルター
- 20 …… ブロワー

第 1 図



第 2 図



手続補正書

平成 2年 9月 27日

特許庁長官 補 松 敏 殿

1. 事件の表示

平成 2年特許願第 144549号

2. 発明の名称

二次電池電極

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (605) 三菱油化株式会社

4. 代 理 人

住 所 〒107 東京都港区赤坂2-10-8 第一信和ビル

氏 名 井 理 士 (7856) 特 許 出 願 人

電話 (586) 1738~

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲及び
発明の詳細な説明の各頁

7. 補正の内容

I 特許請求の範囲の欄

別紙のとおりに補正する。

II 発明の詳細な説明の欄

(1) 明細書 4 頁 19 行の「回析法」を「回折法」に訂正する。

(2) 同 6 頁 1 行の「回析法」を「回折法」に訂正する。

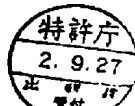
(3) 同 8 頁 14 行の「回析分析」を「回折分析」に訂正する。

(4) 同 34 頁 7 行及び 19 行の「回析」をそれぞれ「回折」に訂正する。

(5) 同 35 頁 8 行、12 行、16 行及び 18 行の「回析」をそれぞれ「回折」に訂正する。

(6) 同 36 頁 4 行及び 7 行の「回析」をそれぞれ「回折」に訂正する。

(7) 同 37 頁 13 行の「回析」を「回折」に訂正する。

方式
審査

別紙

特許請求の範囲

1. (1) 次の特性

(イ) 水素／炭素の原子比が 0.15 未満、及び

(ロ) X線広角回折法による (002) 面の面間隔 (d_{002}) が 3.37 Å 以上及び c 軸方向の結晶子の大きさ (L_c) が 180 Å 以下を満たす炭素質物粒子の表面に、高分子エラストマーが付着した粒状物、及び

(2) 活物質と合金を形成しうる金属又は活物質を含む合金の粒子からなる担持体を形成し、これにアルカリ金属を活物質として担持させたことを特徴とする二次電池電極。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成10年(1998)12月18日

【公開番号】特開平4-39862
 【公開日】平成4年(1992)2月10日
 【年通号数】公開特許公報4-399
 【出願番号】特願平2-144549
 【国際特許分類第6版】

H01M 4/62
 [F1]
 H01M 4/62 Z

特許庁長官 荒井 秀光 殿

平成 9年 6月 4日

特許庁長官 荒井 秀光 殿

1. 事件の表示
平成02年特許願第144549号
2. 発明の名称
二次電池電極
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名称 三菱化学株式会社

4. 代理人
住所 〒105 東京都港区虎ノ門1丁目2番12号
S V A K T Sビル
氏名 井上士 (7888) 特許代理人
TEL(3502)7212

5. 補正命令の日付 日 発

6. 補正により増加する請求項の数 2

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲及び発明の
説明の各欄

8. 補正の内容

I. 特許請求の範囲の欄

別紙のとおりに補正する。

II. 発明の詳細な説明の欄

- (1) 平成2年9月27日付の補正手続補正書2頁4～5行に記載された(1)項を撤回して原明細書に戻したうえ、明細書4頁18行～5頁3行の「次の特性……を満たす」を削除して、同4頁16行の「(1)」の後に、改行しないで同5頁3行の「炭素質物粒子」以下を続ける。
- (2) 明細書5頁6行の「粒子」と「からなる」の間を改行する。
- (3) 平成2年9月27日付の補正手続補正書2頁6～7行に記載された(2)項を撤回して原明細書に戻したうえ、明細書5頁18行～6頁4行の「炭素質物は……の特性を有する。」を下記のように訂正する。

「炭素質物は、次の特性：

(イ) 水素／炭素の原子比(H/C)が0.15未満

を有することが好ましく、かつ次の特性：

(ロ) X線広角回折法による(002)面の面間隔(d₀₀₂)が3.37Å以上及びc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が180Å以下を有することが好ましい。」

- (4) 明細書6頁9行の「H/Cは好ましくは」を「H/Cは、より好ましくは」と訂正する。
- (5) 同6頁12行の「(d₀₀₂)は好ましくは」を「(d₀₀₂)は、より好ましくは」と訂正する。
- (6) 同6頁13行及び同18行の「より好ましくは」をそれぞれ「もっと好ましくは」と訂正する。
- (7) 同6頁17行の「Lcは好ましくは」を「Lcは、より好ましくは」と訂正する。

(別紙)

特許請求の範囲

1. (1) 炭素質物粒子の表面に、高分子エラストマーが付着した粒状物、及び

(2) 活物質と合金を形成する金属又は活物質を含む合金の粒子からなる担持体を形成し、これにアルカリ金属を活物質として担持させたことを特徴とする二次電池電極。

2. 炭素質物粒子が、次の特性：

(イ) 水素／炭素の原子比が0.15未満

を満たす、請求項1記載の二次電池電極。

3. 炭素質物粒子が、次の特性：

(ロ) X線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が3.37Å以上及びc軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が180Å以下を満たす、請求項1又は2に記載の二次電池電極。